

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

先行技術

(11)Publication number : 2003-034789

(43)Date of publication of application : 07.02.2003

(51)Int.Cl.

C09K 11/08
H01J 11/02

(21)Application number : 2001-222894

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 24.07.2001

(72)Inventor : SUGIMOTO KAZUHIKO
KAWAMURA HIROYUKI
AOKI MASAKI
HIBINO JUNICHI

(54) FLUORESCENT MATERIAL, MANUFACTURING METHOD AND MANUFACTURING EQUIPMENT FOR THE SAME, AND DISPLAY DEVICE OF PLASMA DISPLAY PANEL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a fluorescent material having an excellent luminous brightness which can give a good panel brightness even for a PDP the cell structure of which is fine applicable to a high vision, to provide a manufacturing method therefor, and to provide a PDP display device using the fluorescent material.

SOLUTION: In the annealing step for making the fluorescent material, the annealing treatment is conducted while rolling the fluorescent material.

蛍光体合成工程

粉碎工程

回転アニール工程

粉碎工程

分級工程

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-34789

(P2003-34789A)

(43) 公開日 平成15年2月7日 (2003.2.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 K 11/08		C 0 9 K 11/08	D 4 H 0 0 1
H 0 1 J 11/02		H 0 1 J 11/02	B 5 C 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-222894 (P2001-222894)

(22) 出願日 平成13年7月24日 (2001.7.24)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 杉本 和彦

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(72) 発明者 河村 浩幸

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

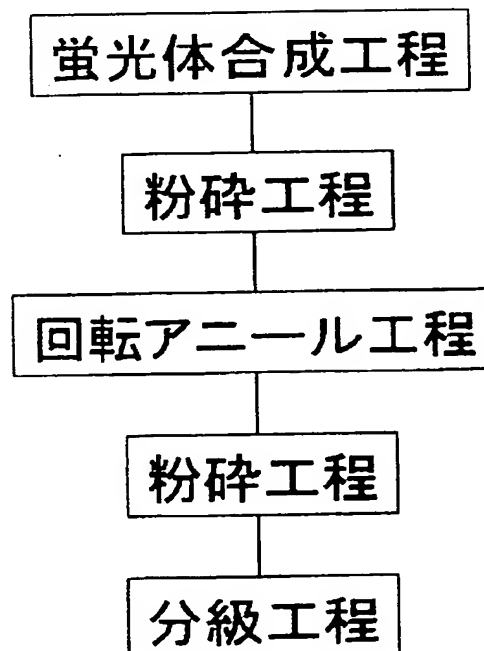
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光体と蛍光体の製造方法と製造装置およびプラズマディスプレイパネル表示装置

(57) 【要約】

【課題】 セル構成がハイビジョン並びに細かいPDPであっても、良好なパネル輝度を得ることが可能な優れた発光輝度の蛍光体とその製造方法、ならびに当該蛍光体を用いたPDP表示装置を提供する。

【解決手段】 蛍光体のアニール工程において蛍光体を転動させながらアニール処理を行う。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 蛍光体を合成して得る蛍光体合成工程後に、合成された蛍光体の粒子間の凝集を解きほぐす粉碎工程、蛍光体をアニール処理するアニール工程を経て製造される蛍光体の製造方法であって、前記アニール工程において、蛍光体を回転させながらアニール処理することを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項2】 アニール工程において、蛍光体を耐熱容器中で耐熱容器を回転させながらアニール処理することを特徴とする前記請求項1に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項3】 最高アニール温度を含む特定された温度領域において回転させながら蛍光体をアニール処理することを特徴とする前記請求項2に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項4】 耐熱容器の回転数が0.01から10回転/分であることを特徴とする前記請求項2または3に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項5】 蛍光体合成工程において合成される蛍光体が青色蛍光体であり、その組成が $Ba_{1-x}MgAl_1O_{1.7}:Eu_x$ 、または $Ba_{1-x}MgAl_{1.6}O_{1.7}:Eu_x$ であることを特徴とする前記請求項1から4のいずれかに記載の蛍光体の製造方法。

【請求項6】 アニール工程におけるアニールピーク温度が1000℃から1800℃であり雰囲気還元雰囲気であることを特徴とする前記請求項5に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項7】 蛍光体合成工程において合成される蛍光体が赤色蛍光体であり、その組成が $Y_{1-x}O_3:Eu_x$ 、または $(Y,Gd)_{1-x}BO_3:Eu_x$ であることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の蛍光体の製造方法。

【請求項8】 アニール工程におけるアニールピーク温度が1000℃から1800℃であり雰囲気が大気雰囲気であることを特徴とする前記請求項7に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項9】 蛍光体合成工程において合成される蛍光体が緑色蛍光体であり、その組成が $Zn_{1-x}SiO_4:Mn_x$ 、または $Ba_{1-x}Al_{1.2}O_{1.9}:Mn_x$ であることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の蛍光体の製造方法。

【請求項10】 アニール工程におけるアニールピーク温度が1000℃から1800℃であり雰囲気が大気雰囲気であることを特徴とする前記請求項9に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項11】 蛍光体合成工程において水熱合成法により蛍光体が合成されることを特徴とする前記請求項1から10のいずれかに記載の蛍光体の製造方法。

【請求項12】 前記請求項1から11のいずれかに記載の蛍光体のアニール処理を実現することができる蛍光体の製造装置。

【請求項13】 蛍光体をアニール処理するための耐熱容器が回転する機構を有することを特徴とする前記請求項12に記載の蛍光体の製造装置。

【請求項14】 耐熱容器の内壁に少なくとも1本の回転軸方向の帯状突起を有することを特徴とする前記請求項13に記載の蛍光体の製造装置。

【請求項15】 前記請求項1から11のいずれかに記載の蛍光体の製造方法により作製したことを特徴とする蛍光体。

【請求項16】 1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、前記蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルと、前記プラズマディスプレイパネルを駆動する駆動回路とを備えたプラズマディスプレイパネル表示装置であって、前記蛍光体層のうちの少なくとも1色が前記請求項1から11のいずれかに記載の製造方法で作製された蛍光体を用いていることを特徴とするプラズマディスプレイパネル表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は例えば、紫外線により励起されて発光する蛍光体の製造方法とその製造装置、および当該蛍光体を用いたテレビなどの画像表示に用いられるプラズマディスプレイパネル表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、コンピュータやテレビなどの画像表示に用いられているカラー表示デバイスにおいて、プラズマディスプレイパネル（Plasma Display Panel、以下、「PDP」という。）表示装置は、大型で薄型軽量を実現することのできるカラー表示デバイスとして注目されている。

【0003】PDP表示装置は、いわゆる3原色（赤、緑、青）を加法混色することにより、フルカラー表示を行っている。このフルカラー表示を行うために、PDP表示装置には3原色である赤（R）、緑（G）、青（B）の各色を発光する蛍光体層が備えられ、この蛍光体層を構成する蛍光体粒子はPDPの放電セル内で発生する紫外線により励起され、各色の可視光を生成している。

【0004】上記各色の蛍光体に用いられる化合物としては、例えば、赤色を発光する $(Y,Gd)_{1-x}BO_3:Eu_x$ 、または $Y_{1-x}O_3:Eu_x$ 、緑色を発光する $Ba_{1-x}Al_{1.2}O_{1.9}:Mn_x$ 、または $Zn_{1-x}SiO_4:Mn_x$ 、青色を発光する $Ba_{1-x}MgAl_{1.6}O_{1.7}:Eu_x$ 、または $Ba_{1-x}MgAl_{1.2}O_{1.7}:Eu_x$ などが知られている。これらの各蛍光体は、所定の原材料を混ぜ合わせた後、1000℃以上の高温で焼成することにより固相反応されて作製される（固相焼成法）（例えば、蛍光体ハ

ンドブック P166 オーム社参照)。

【0005】各色の蛍光体の製造方法の一例を示す。図10に蛍光体製造工程のフローを示した。ここでは、青色蛍光体： $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 、緑色蛍光体： $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 、赤色蛍光体： $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ について示す。

【0006】青色蛍光体($\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$)は、炭酸バリウム(BaCO_3)、炭酸マグネシウム(MgCO_3)、酸化アルミニウム($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)、酸化ユーロピウム(Eu_2O_3)をBa、Mg、Al、Euの原子比が $1-X:1:10:X$ ($0.03 \leq X \leq 0.25$)になるように混合する。次に、この混合物を適量のフラックス(媒溶剤、 AlF_3)と共にボールミルで混合する。そして $1000^\circ\text{C} \sim 1800^\circ\text{C}$ で所定時間(例えば0.5時間)、還元雰囲気(H_2 、 N_2 中)で加熱する。

【0007】赤色蛍光体($\text{Y}_{2-x}\text{O}_3:\text{Eu}_x$)は、水酸化イットリウム($\text{Y}_2(\text{OH})_6$)、ホウ酸(H_3BO_3)と酸化ユーロピウム(Eu_2O_3)をY、Euの原子比が $2-x:X$ ($0.05 \leq X \leq 0.30$)になるように配合する。次に、この混合物を適量のフラックスと共にボールミルで混合する。そして空気中 $1000^\circ\text{C} \sim 1800^\circ\text{C}$ で所定時間(例えば1時間)加熱する。

【0008】緑色蛍光体($\text{Zn}_{1-x}\text{SiO}_4:\text{Mn}_x$)は、酸化亜鉛(ZnO)、酸化ケイ素(SiO_2)をZn、Si、Mnの原子比が $2-x:1:X$ ($0.01 \leq X \leq 0.10$)になるように配合する。次に、この混合物に所定量の酸化マンガン(Mn_2O_3)を添加し、ボールミルで混合する。そして空気中 $1000^\circ\text{C} \sim 1800^\circ\text{C}$ で所定時間(例えば0.5時間)加熱する。

【0009】以上のような蛍光体合成工程により得られた蛍光体粒子は、結晶成長により合成されているため、蛍光体粒子同士の凝集が強く発生しており、粉碎(粉碎工程)してふるいわけ(分級工程)を行ってから使用している。

【0010】蛍光体粒子を粉碎、ふるいわけ(分級)する理由は、一般にPDPに蛍光体層を形成する場合において各色蛍光体粒子をペーストにしてスクリーン印刷する手法が用いられており、ペーストを塗布した際に蛍光体の粒子径が小さく、均一である(粒度分布がそろっている)方がよりきれいな塗布面を得易いためである。つまり、蛍光体の粒子径が小さく、均一で形状が球状に近いほど、塗布面がきれいになり、蛍光体層における蛍光体粒子の充填密度が向上するとともに粒子の発光表面積が増加し、アドレス駆動時の不安定性も改善される。理論的にはPDP表示装置の輝度を上げることができると考えられるからである。

【0011】又、近年さらに粒子を小さく粒度分布を均一にする目的で水熱合成方法によって、蛍光体を作成する試みも行われている。

【0012】こうした蛍光体層が形成されたPDP表示装置は、現行の40から42インチクラスのNTSCの画素レベル(画素数= 640×480 個、セルピッチ= $0.43\text{mm} \times 1.29\text{mm}$ 、1セルの面積= 0.55mm^2)において、その輝度が $300 \sim 500\text{cd/m}^2$ の性能を示す。又、現行のNTSCレベルのPDPでは蛍光体層の最大輝度を得るため、平均 $3.5\mu\text{m}$ の蛍光体粒子を用いると、蛍光体粒子10個分の $35\mu\text{m}$ の膜厚が必要であった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、近年、放送業界においてハイビジョン放送の開始がアナウンスされており、これに対応するフルスペックのハイビジョンテレビ(HD-TV)の画素レベル(画素数= 1920×1125 個、セルピッチ= $0.15\text{mm} \times 0.48\text{mm}$ 、1セルの面積= 0.072mm^2)では、1画素の幅がNTSCの約 $1/3$ となり、従来技術と同様の蛍光体などを使用する場合には、放電空間が $1/3$ となる。PDPでは放電空間の大きさと、発生する紫外線の強度には相関があり、放電空間が狭くなると紫外線の強度が下がることがわかっており、さらには発光に寄与しない隔壁の本数が3倍に増加するため、HD-TVでは、NTSC方式のPDP表示装置に比べて、パネル発光効率が大幅に低下することが予想される。以上のことから、PDPでハイビジョンのような微細セルを作製するにあたっては、パネル発光効率を大幅に向上させる必要がある。このパネル発光効率を向上させるには、蛍光体の膜厚を薄くして放電空間を広げることが考えられる。

【0014】このようなHD-TVにおいて、放電空間の減少を抑制するために蛍光体膜厚を薄くする必要があるが、最大輝度を得るためには、例えば、 $10\mu\text{m}$ の膜厚では平均 $1.0\mu\text{m}$ の蛍光体粒子が必要となる。

【0015】しかしながら、合成された蛍光体を粉碎することにより平均 $1.0\mu\text{m}$ の蛍光体粒子を得た場合、蛍光体を粉碎することにより、蛍光体の表面に結晶の欠陥準位が発生し、蛍光体自身の量子効率が低下してしまうため、輝度の低下につながる。そこで、合成して得られた蛍光体にアニール処理(焼きなまし処理)を行うことで蛍光体の表面における結晶中に存在する欠陥準位を補修する。これにより蛍光体の量子効率が向上し、安定した発光強度を得ることができる。

【0016】このような蛍光体のアニール工程においては一方で凝集という課題を抱えている。すなわち、蛍光体の欠陥準位を補修するためには、高温でのアニール処理が有効ではあるが、高温で処理をするために、蛍光体粒子同士の反応が進み、凝集して、蛍光体のみかけの粒径が大きくなる。また、凝集したものを再度粉碎すると、再び、欠陥準位が発生することとなる。

【0017】以上のように、PDPにおいて高精細化が

すすみ、放電空間が小さくなった際には、十分な発光強度を得ることが困難であった。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題に鑑み、セル構成がハイビジョン並びに細かいPDPであっても、良好なパネル輝度を得ることが可能な優れた発光輝度の蛍光体の製造方法とその製造装置、ならびに当該蛍光体を用いたPDP表示装置を提供することを目的とする。

【0019】そのために、本発明に係る蛍光体の製造方法は、蛍光体を合成して得る蛍光体合成工程後に、合成された蛍光体の粒子間の凝集を解きほぐす粉碎工程、蛍光体をアニール処理するアニール工程を経て製造される蛍光体の製造方法であって、前記アニール工程において、蛍光体を転動させながらアニール処理を行うことを特徴とする。

【0020】また、アニール工程において、蛍光体を耐熱容器中で、前記耐熱容器を回転させながらアニール処理を行うことを特徴とする。

【0021】また、耐熱容器の回転数が0.01から10回転/分であることを特徴とする。

【0022】蛍光体合成工程後に粉碎をおこない小粒子化した蛍光体はアニール工程において凝集しやすい。アニール時に凝集しやすい蛍光体においては、アニールにより蛍光体の量子効率が向上し安定した発光強度の蛍光体を得ることができるが、凝集が進んでいるため小粒子化できない。また、粉碎により再度小粒子化しても強い粉碎が必要となり、欠陥準位が発生し、蛍光体の量子効率を低下させてしまう。そこで、アニール工程において蛍光体を転動させ、凝集の程度を少なくし、その後粉碎を行う。この場合、凝集の程度が少ないため、その後

に粉碎を行った際に、欠陥準位の発生が抑制される。

【0023】この蛍光体を転動させるための耐熱容器を回転させて、蛍光体をアニールするための耐熱容器を回転させた。その際に、回転速度を0.01回転/分以下にする、または10回転/分以上にすると凝集の程度を抑制する効果が得られなかった。

【0024】また、その製造装置は、蛍光体をアニール処理するための耐熱容器が回転する機構を有することを特徴とする。

【0025】また、耐熱容器の内壁に少なくとも1本の回転軸方向の帯状突起を有することを特徴とする。

【0026】また、アニール条件は蛍光体の組成により異なり、青色蛍光体 $\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{1-x}\text{O}_3$ ： Eu_x 、または $\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{1-x}\text{O}_3$ ： Eu_x ではアニールピーク温度が1000℃から1800℃であり雰囲気は還元雰囲気であることが望ましい。赤色蛍光体 Y_{1-x}O_3 ： Eu_x 、または $(\text{Y}, \text{Gd})_{1-x}\text{BO}_3$ ： Eu_x ではアニールピーク温度が1000℃から1800℃であり雰囲気が大気雰囲気であることが望ましい。緑色蛍光体 Zn_{1-x}S

O_3 ： Mn_x 、または $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$ ： Mn_x ではアニールピーク温度が1000℃から1800℃であり雰囲気が大気雰囲気であることが望ましい。

【0027】蛍光体の合成方法が水熱合成法であるような球状の粒子を生成しやすい場合は、凝集がもともと発生しにくい、上記手法を用いることによりさらなる効果を期待できる。

【0028】以上により、小粒子でありながら蛍光体の量子効率が向上し安定した発光強度の蛍光体を得ることができるため、HD-TVのようにセル構成が細かいPDPであっても、蛍光体の膜厚を薄くして放電空間を広げることができる。

【0029】よって、本発明によればセル構成がハイビジョン並びに細かいPDPであっても、良好なパネル輝度を得ることが可能な優れた発光輝度の蛍光体の製造方法と製造装置、ならびに当該蛍光体を用いたPDP表示装置を提供することができる。

【0030】

【発明の実施の形態】（実施の形態1）以下、本発明に係るPDP表示装置の実施の形態1について図面を参照しながら説明する。

【0031】（PDP100の構成およびPDP表示装置160の構成）図1は、PDP100における前面ガラス基板101を取り除いた概略平面図であり、図2は、PDP100の画像表示領域123における部分断面斜視図である。なお、図1においては表示電極103、表示スキャン電極104、アドレス電極107の本数などについては分かり易くするため一部省略して図示している。両図を参照しながらPDP100の構造について説明する。

【0032】図1に示すように、PDP100は、前面ガラス基板101（不図示）と、背面ガラス基板102と、N本の表示電極103と、N本の表示スキャン電極104（N本目を示す場合はその数字を付す。）と、M本のアドレス電極107（M本目を示す場合はその数字を付す。）、および斜線で示す気密シール層121などからなり、各電極103、104、107による3電極構造の電極マトリックスを有しており、表示スキャン電極104とアドレス電極107との交点にセルが形成されている。

【0033】このPDP100は、図2に示すように、前面ガラス基板101の1主面上に表示電極103、表示スキャン電極104、誘電体ガラス層105、MgO保護層106が配された前面パネルと、背面ガラス基板102の1主面上にアドレス電極107、誘電体ガラス層108、隔壁109、および蛍光体層110R、110G、110Bが配された背面パネルとが張り合わされて、前面パネルと背面パネルとの間に形成される放電空間122内に放電ガスが封入された構成となっており、図外のPDP駆動装置150（図3）に接続されてPDP

P表示装置160(図3)を構成している。

【0034】PDP表示装置160の駆動時には、図3に示すように、PDP100に表示ドライバ回路153、表示スキャンドライバ回路154、アドレスドライバ回路155を接続して、コントローラ152の制御に従い点灯させようとするセルにおいて表示スキャン電極104とアドレス電極107に印加することによりその間でアドレス放電を行った後に、表示電極103、表示スキャン電極104間にパルス電圧を印加して維持放電を行う。この維持放電により、当該セルにおいて紫外線が発生し、この紫外線により励起された蛍光体層が発光することでセルが点灯し、各色セルの点灯、非点灯の組み合わせによって画像が表示される。

【0035】次に、上述したPDP100について、その製造方法を図1および図2を参照しながら説明する。

【0036】(PDP100の製造方法)

(1. 前面パネルの作製) 前面パネルは、前面ガラス基板101上にまず、各N本の表示電極103および表示スキャン電極104(図2においては各2本のみ表示している。)を交互かつ平行にストライプ状に形成した後、その上を誘電体ガラス層105で被覆し、さらに誘電体ガラス層の表面にMgO保護層106を形成することによって作製される。

【0037】表示電極103および表示スキャン電極104は、銀からなる電極であって、電極用の銀ペーストをスクリーン印刷により塗布した後、焼成することによって形成される。

【0038】誘電体ガラス層105は、鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷で塗布した後、所定温度、所定時間(例えば560℃で20分)焼成することによって、所定の層の厚み(約20μm)となるように形成する。上記鉛系のガラス材料を含むペーストとしては、例えば、PbO(70wt%)、B₂O₃(15wt%)、SiO₂(10wt%)、およびAl₂O₃(5wt%)と有機バインダ(α-タービネオールに10%のエチルセルローズを溶解したもの)との混合物が使用される。ここで、有機バインダとは樹脂を有機溶媒に溶解したものであり、エチルセルローズ以外に樹脂としてアクリル樹脂、有機溶媒としてブチルカービトールなども使用することができる。さらに、こうした有機バインダに分散剤(例えば、グリセトリオレエート)を混入させてもよい。

【0039】MgO保護層106は、酸化マグネシウム(MgO)から成るものであり、例えばスパッタリング法やCVD法(化学蒸着法)によって層が所定の厚み(約0.5μm)となるように形成される。

【0040】(2. 背面パネルの作製) 背面パネルは、まず背面ガラス基板102上に、電極用の銀ペーストをスクリーン印刷し、その後、焼成することによってM本のアドレス電極107が列設された状態に形成される。

その上に鉛系のガラス材料を含むペーストがスクリーン印刷法で塗布されて誘電体ガラス層108が形成され、同じく鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷法により所定のピッチで繰り返し塗布した後焼成することによって隔壁109が形成される。この隔壁109により、放電空間122はライン方向に一つのセル(単位発光領域)毎に区画される。

【0041】図4は、PDP100の一部断面図である。同図に示すように、隔壁109の間隙寸法Wが一定値32インチ〜50インチのHD-TVに合わせて130μm〜240μm程度に規定される。

【0042】そして、隔壁109と隔壁109の間の溝には、赤色(R)、緑色(G)、青色(B)の各蛍光体粒子と有機バインダとからなるペースト状の蛍光体インキを塗布し、これを400〜590℃の温度で焼成して有機バインダを焼失させることによって、各蛍光体粒子が結着してなる蛍光体層110R、110G、110Bが形成される。この蛍光体層110R、110G、110Bの合成方法、および蛍光体層に用いる蛍光体粒子については後述する。

【0043】(3. パネル張り合わせによるPDPの作製) このようにして作製された前面パネルと背面パネルは、前面パネルの各電極と背面パネルのアドレス電極とが直交するように重ね合わせられるとともに、パネル周縁に封着用ガラスを介挿させ、これを例えば450℃程度で10〜20分間焼成して気密シール層121(図1)を形成させることにより封着される。そして、一旦放電空間122内を高真空(例えば、1.1×10⁻⁴Pa)に排気したのち、放電ガス(例えば、He-Xe系、Ne-Xe系の不活性ガス)を所定の圧力で封入することによってPDP100が作製される。

【0044】(4. 蛍光体層の形成方法について) 図5は、蛍光体層110R、110G、110Bを形成する際に用いるインキ塗布装置200の概略構成図である。

【0045】同図に示すように、インキ塗布装置200は、サーバ210、加圧ポンプ220、ヘッド230などを備え、蛍光体インキを蓄えるサーバ210から供給される蛍光体インキは、加圧ポンプ220によりヘッド230に加圧されて供給される。ヘッド230にはインキ室230aおよびノズル240が設けられており、加圧されてインキ室230aに供給された蛍光体インキは、ノズル240から連続的に吐出されるようになっていく。このノズル240の口径Dは、ノズルの目詰まり防止のため30μm以上、かつ塗布の際の隔壁からのみ出し防止のため隔壁109間の間隔W(約130μm〜200μm)以下にすることが望ましく、通常30μm〜130μmに設定される。

【0046】ヘッド230は、ヘッド走査機構(不図示)によって直線的に駆動されるように構成されており、ヘッド230を走査させるとともにノズル240が

ら蛍光体インキ250を連続的に吐出することにより、背面ガラス基板102上の隔壁109間の溝に蛍光体インキが均一に塗布される。ここで、使用される蛍光体インキの粘度は25℃において、1500~30000センチポアズ(CP)の範囲に保たれている。

【0047】なお、上記サーバ210には攪拌装置(不図示)が備えられており、その攪拌により蛍光体インキ中の粒子の沈殿が防止される。またヘッド230は、インキ室230aやノズル240の部分も含めて一体成形されたものであり、金属材料を機器加工ならびに放電加工することによって作製されたものである。

【0048】また、蛍光体層を形成する方法としては、上記方法に限定されるものではなく、例えば、フォトリソ法、スクリーン印刷法、および蛍光体粒子を混合させたフィルムを配設する方法など、種々の方法を利用することができる。

【0049】(蛍光体インキおよび蛍光体について) 蛍光体インキは、各色蛍光体粒子、バインダ、溶媒とが混合され、1500~30000センチポアズ(CP)となるように調合されたものであり、必要に応じて、界面活性剤、シリカ、分散剤(0.1~5wt%)等を添加してもよい。

【0050】この蛍光体インキに調合される赤色蛍光体としては、 $(Y, Gd)_{1-x}BO_3:Eu_x$ 、または $Y_{1-x}O_3:Eu_x$ で表される化合物が用いられる。これらは、その母体材料を構成するY元素の一部がEuに置換された化合物である。ここで、Y元素に対するEu元素の置換量Xは、 $0.05 \leq X \leq 0.20$ の範囲となることが好ましい。これ以上の置換量とすると、輝度は高くなるものの輝度劣化が著しくなることから実用上使用できなくなると考えられる。一方、この置換量以下である場合には、発光中心であるEuの組成比率が低下し、輝度が低下して蛍光体として使用できなくなるためである。

【0051】緑色蛍光体としては、 $Ba_{1-x}Al_{10}O_{17}:Mn_x$ 、または $Zn_{1-x}SiO_4:Mn_x$ で表される化合物が用いられる。 $Ba_{1-x}Al_{10}O_{17}:Mn_x$ は、その母体材料を構成するBa元素の一部がMnに置換された化合物であり、 $Zn_{1-x}SiO_4:Mn_x$ は、その母体材料を構成するZn元素の一部がMnに置換された化合物である。ここで、Ba元素およびZn元素に対するMn元素の置換量Xは、上記赤色蛍光体のところで説明した理由と同様の理由により、 $0.01 \leq X \leq 0.10$ の範囲となることが好ましい。

【0052】青色蛍光体としては、 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 、または $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ で表される化合物が用いられる。 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 、 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ は、その母体材料を構成するBa元素の一部がEuに置換された化合物である。ここで、Ba元素に対するEu元素の置換量Xは、上記と同様の理由により、前者の青色蛍光

体は $0.03 \leq X \leq 0.25$ 、後者の青色蛍光体は $0.03 \leq X \leq 0.20$ の範囲となることが好ましい。

【0053】これらの蛍光体の合成方法については後述する。

【0054】蛍光体インキに調合されるバインダとしては、エチルセルローズやアクリル樹脂を用い(インキの0.1~10wt%を混合)、溶媒としては、 α -タービネオール、ブチルカービトールを用いることができる。なお、バインダとして、PMAやPVAなどの高分子を、溶媒として、ジエチレングリコール、メチルエーテルなどの有機溶媒の水を用いることもできる。

【0055】(蛍光体材料の製法について) 本実施の形態1の蛍光体製造工程のフローを図6に示す。本実施の形態1においては、蛍光体合成工程に水熱合成法を用いた。なお、水熱合成法とは、高温高圧水溶液(熱水)の高い溶解・析出作用および高反応性を利用した化合物の合成方法である。以下に本実施の形態1の蛍光体合成工程を示す。

【0056】(1. 青色蛍光体)

($Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ について) まず、混合液作製工程において、原料となる、硝酸バリウム $Ba(NO_3)_2$ 、硝酸マグネシウム $Mg(NO_3)_2$ 、硝酸アルミニウム $Al(NO_3)_3$ 、硝酸ユーロピウム $Eu(NO_3)_3$ をBa、Mg、Al、Euの原子比が $1-X:1:10:X$ ($0.03 \leq X \leq 0.25$)となるように混合し、これを水性媒体に溶解して混合液を作成する。この水性媒体にはイオン交換水、純水が不純物を含まない点で好ましいが、これらに非水溶媒(メタノール、エタノールなど)が含まれていても使用することができる。

【0057】次に水和混合液を金あるいは白金などの耐食性、耐熱性を持つものからなる容器に入れて、例えばオートクレーブなどの加圧しながら加熱する事ができる装置を用い、高圧容器中で所定温度(100~300℃)、所定圧力(0.2MPa~10MPa)の下で水熱合成(12~20時間)を行う。

【0058】水熱合成を行うことにより得られる蛍光体粒子は軽度凝集しているため、粉碎を実施すると得られる蛍光体粒子は形状が球状となり、かつ粒径が従来の固相反応から作製されるものにくらべて小さく(平均粒径:0.05 μm ~2.0 μm 程度)形成される。粉碎は蛍光体粒子表面の結晶性を失わない程度におこなうはぐしのようなもので、ここでは、乳鉢を用いた。なお、粗粉碎は乳鉢に限るものではなく例えば超音波発生器などを用いてもよい。また、ここでいう「球状」とは、ほとんどの蛍光粒子の軸径比(短軸径/長軸径)が、例えば、0.9以上1.0以下となるように定義されるものであるが、必ずしも蛍光体粒子のすべてがこの範囲に入る必要はない。

【0059】(2. 緑色蛍光体)

($Zn_{1-x}SiO_4:Mn_x$ について)まず、混合液作製工程において、原料である、硝酸亜鉛 $Zn(NO_3)_2$ 、二酸化珪素 SiO_2 、硝酸マンガン $Mn(NO_3)_2$ をモル比で $2-x:1:X$ ($0.01 \leq X \leq 0.10$)となるように混合し、イオン交換水に溶解して混合液を作成する。

【0060】次に、水和工程において、この混合液に対して塩基性水溶液（たとえばアンモニア水溶液）を添加し、水和物を作成する。

【0061】その後、水熱合成工程において、この水和物とイオン交換水を白金や金などの耐食性、耐熱性を持つものからなるカプセル中に入れて、例えばオートクレーブを用い、高压容器中で所定温度、所定圧力（例えば、温度 $100^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 、圧力 $0.2\text{MPa} \sim 10\text{MPa}$ ）の条件下で所定時間（例えば、 $2 \sim 10$ 時間）水熱合成を行う。そして水熱合成が行われた粒子を乾燥することにより、所望の $Zn_{1-x}SiO_4:Mn_x$ が得られる。この水熱合成工程により、得られる蛍光体粒子を粉砕すると粒径が $0.1\mu\text{m} \sim 2.0\mu\text{m}$ 程度となり、その形状が球状となる。

【0062】（3. 赤色蛍光体）

($Y_{1-x}O_3:Eu_x$ について)混合液作製工程において、原料である、硝酸イットリウム $Y_2(NO_3)_6$ と硝酸ユーロピウム $Eu(NO_3)_3$ を混合し、モル比が $2-x:X$ ($0.05 \leq X \leq 0.20$)となるようにイオン交換水に溶解して混合液を作成する。

【0063】次に、水和工程において、この水溶液に対して塩基性水溶液（例えば、アンモニア水溶液）を添加し、水和物を形成させる。

【0064】その後、水熱合成工程において、この水和物とイオン交換水を白金や金などの耐食性、耐熱性を持つものからなる容器の中に入れ、例えばオートクレーブを用いて高压容器中で温度 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 、圧力 $0.2\text{MPa} \sim 10\text{MPa}$ の条件下、 $3 \sim 12$ 時間水熱合成を行う。その後、得られた化合物の乾燥を行い、所望の $Y_{1-x}O_3:Eu_x$ が得られる。この水熱合成工程により、得られる蛍光体粒子を粉砕すると粒径が $0.1\mu\text{m} \sim 2.0\mu\text{m}$ 程度となり、かつその形状が球状となる。この粒径、形状は発光特性の優れた蛍光体層を形成するのに適している。

【0065】上記各蛍光体粒子は、いずれも水熱合成法によって生成されるため、上述のように、形状が球状かつ、粒径の小さな粒子（平均粒径が $0.1\mu\text{m} \sim 2.0\mu\text{m}$ 程度）に形成される。

【0066】このようにして得られた蛍光体にアニールを実施した。各色のアニール方法を示す。

【0067】青色蛍光体においてはアニールピーク温度を $1000^\circ\text{C} \sim 1800^\circ\text{C}$ で $1 \sim 5$ 時間保持を行い、雰囲気は還元雰囲気（例えば水素を5%、窒素を95%の雰囲気）で実施した。

【0068】緑色蛍光体においてはアニールピーク温度を $1000^\circ\text{C} \sim 1800^\circ\text{C}$ で $1 \sim 5$ 時間保持を行い、雰囲気は大気雰囲気で実施した。

【0069】赤色蛍光体においてはアニールピーク温度を $1000^\circ\text{C} \sim 1800^\circ\text{C}$ で $1 \sim 5$ 時間保持を行い、雰囲気は大気雰囲気で実施した。

【0070】このような条件で各色の蛍光体をアニールした際のアニール装置の構成概略断面図を図7に示す。

【0071】蛍光体合成工程、粉砕工程を経た蛍光体粒子302を円筒状の耐熱容器301の303の部分に図8に示すようにつめた。図8は図7におけるAから見た耐熱容器301の断面図である。耐熱容器301はその両端で軸受け304で支えられており、回転軸Cを中心にして回転できる構造となっている。また、タイミングベルト305を介してモータ306に接続されることにより任意の回転方向、回転速度で回転できるようになっている。

【0072】この耐熱容器301は内部に発熱体307を有する保温材308で覆われている。ここで、保温材308は耐熱容器301とともに回転しない。このような構造にすることで、回転機構を有する管状炉を簡易に作製することができる。

【0073】さらに、この耐熱容器301にはリング309および軸受け310を有するガス導入口311およびガス排出口312が設けられており、精密にガス流量、ガス温度、ガス種を制御できる構造となっている。リング309により、耐熱容器内部空間は密閉され、ガスが外部へもれることがなく、かつ、ガス導入口311およびガス排出口312は、耐熱容器301が回転しても、共に回転することはない。

【0074】また、Bで示す部分には図示しない冷却装置にて冷却を行うことにより、リング309が加熱により劣化することを防止している。また、冷却は、耐熱容器301に急激な温度勾配ができないように調節することにより、加熱時の温度勾配による耐熱容器301の割れを防止している。

【0075】本実験装置を用いて、アニールを実施した。

【0076】また、図9に示すように耐熱容器の内壁に少なくとも1本の回転軸方向の帯状突起313を設けた装置を作製し、アニールを同様に実施した。

【0077】本装置を用いて蛍光体を回転させながらアニールした蛍光体粒子は、設定したアニールピーク温度およびアニール時間により軽度凝結しているため、これを結晶性が損なわれない程度に乳鉢や超音波発生器でほぐした後（粉砕工程）に空気分級機によって分級（分級工程）することにより平均粒径が $0.1 \sim 2\mu\text{m}$ 程度の粒度分布を持つ蛍光体粒子群として得られた。

【0078】

50 【実施例】（実施例1）実施の形態1で作製された蛍光

体の効果を確認するために、一例として青色蛍光体 $\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_x\text{O}_3$ 、 Eu_x を用い、回転速度を変えて次の3つの蛍光体を作製し、評価を実施した。アニール温度、導入ガス等の条件は同一にしている。アニール実施後に同様に粉碎、分級を経て平均粒径 $1\mu\text{m}$ の蛍光体を得た。

【0079】(サンプル1-1)耐熱容器内壁に突起を設けない装置で回転させない(回転速度 0回転/分)

(サンプル1-2)耐熱容器内壁に突起を設けない装置で回転速度 5回転/分

(サンプル1-3)耐熱容器内壁に突起を設けた装置で回転速度 5回転/分

これらの蛍光体サンプルを深さ 1mm のホルダーに充填し、波長 146nm のKr(クリプトン)エキシマランプを照射して、ミノルタ製の輝度計にて測定した。結果として発光強度は(サンプル1-3) > (サンプル1-2) > (サンプル1-1)となった。このような結果は、アニール工程において蛍光体を転動させることにより、凝集の程度を少なくし、その後粉碎において、凝集の程度が少ないために、欠陥準位の発生が抑制されつつ平均粒径の小さい蛍光体を作製することが可能となったものと考えられる。

【0080】また、耐熱容器内壁に回転軸方向の帯状突起を設けることにより、凝集を抑制する効果がいっそう高まったものと考えられる。

【0081】また、これらの蛍光体サンプルを高精細のPDPに適用し、評価を行った。作製した各PDP表示装置は42インチの大きさをもち(リブピッチ $150\mu\text{m}$ のHD-TV仕様)、誘電体ガラス層の厚み、MgO保護層の厚み、表示電極と表示スキャン電極の間の距離、放電空間に封入される放電ガス種、ガス圧等は同一条件とした。蛍光体の膜厚は $10\mu\text{m}$ とし塗布形状も同一とした。結果として実施例1と同様の傾向を得た。

【0082】本実施例1では平均粒径を $1\mu\text{m}$ としたが平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下であれば同様の効果が得られる。

【0083】なお、蛍光体の組成については、本実施の形態1の例に限られるものではなく、例えば、青色蛍光体 $\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_x\text{O}_3$ 、 Eu_x 、緑色蛍光体 $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ 、 Mn_x 、赤色蛍光体 $(\text{Y}, \text{Gd})_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ 、 Eu_x などでも問題はない。

【0084】また、蛍光体の合成方法についても水熱合成法に限られるものではなく、固相焼成法やゾルゲル法などの合成方法でも同様の効果が期待できる。

【0085】また、回転速度を 0.01 回転/分以下にする、または 10 回転/分以上にすると凝集の程度を抑制する効果が得られなかった。

【0086】また、本実施例1では耐熱容器内壁断面を円形にしているが、多角形や楕円等にしても同様の効果が得られることはいうまでもない。

【0087】また、本実施例1ではアニール開始時から回転をさせていたが、最高アニール温度に達した時点で回転させていれば、同様の効果が得られた。

【0088】また、回転速度は必ずしも一定とする必要はなく間欠動作や可変速にしても、また、回転方向を反転させるなどしても良い。

【0089】また、本実施例1では蛍光体を転動させる手段として、蛍光体を回転させたが、これに限るものではなく、例えば耐熱容器を振動させることにより蛍光体を転動させる、蛍光体を攪拌させることにより蛍光体を転動させることが可能である。

【0090】また、本発明に係る蛍光体は、同じ紫外線により励起、発光する蛍光灯にも応用することができる。その場合には、蛍光管内壁に塗布されている従来の蛍光体層を本実施の形態1で得られた蛍光体からなる蛍光体層に置換すればよい。

【0091】このように本発明を蛍光灯に適用すれば、従来の蛍光灯より輝度及び輝度劣化に優れたものが得られる。

【0092】

【発明の効果】以上述べてきたように、本発明に係る蛍光体の製造方法は、蛍光体を合成して得る蛍光体合成工程後に、合成された蛍光体の粒子間の凝集を解きほぐす粉碎工程、蛍光体をアニール処理するアニール工程を経て製造され、紫外線により励起されて可視光を発光する蛍光体の製造方法であって、前記アニール工程において、蛍光体を転動させながらアニール処理を行うことを特徴とする。

【0093】本発明によればセル構成がハイビジョン並びに細かいPDPであっても、良好なパネル輝度を得ることが可能な優れた発光輝度の蛍光体とその製造方法、ならびに当該蛍光体を用いたPDP表示装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態1に係るPDPの前面ガラス基板を除いた平面図

【図2】本発明の実施の形態1に係るPDPの画像表示領域の構造を示す部分断面斜視図

【図3】本発明の実施の形態1に係るPDP表示装置のブロック図

【図4】本発明の実施の形態1に係るPDPの画像表示領域の構造を示す部分断面図

【図5】本発明の実施の形態1に係る蛍光体層を形成する際に用いるインキ塗布装置の概略構成図

【図6】本発明の実施の形態1に係る蛍光体の製造工程のフロー図

【図7】本発明の実施の形態1に係る蛍光体のアニール装置の構成概略断面図

【図8】本発明の実施の形態1に係る蛍光体のアニール装置の耐熱容器の断面図

15

16

【図9】本発明の実施の形態に係る蛍光体のアニール装置の耐熱容器の断面図

【図10】従来の蛍光体の製造工程のフロー図

【符号の説明】

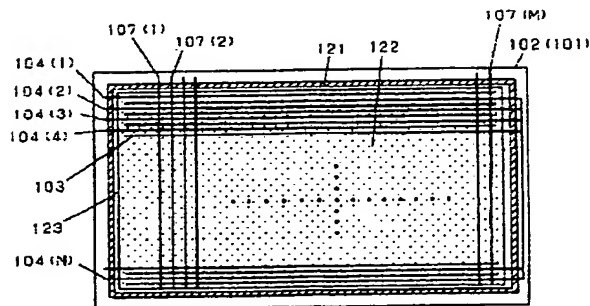
100 PDP
101 前面ガラス基板
102 背面ガラス基板
103 表示電極
104 表示スキャン電極
105 誘電体ガラス層
106 MgO保護層
107 アドレス電極
108 誘電体ガラス層
109 隔壁
110R 蛍光体層（赤）
110G 蛍光体層（緑）
110B 蛍光体層（青）
121 気密シール層
122 放電空間
123 画像表示領域
150 駆動装置
152 コントローラ
153 表示ドライバ回路

* 154 表示スキャンドライバ回路
155 アドレスドライバ回路
160 表示装置
200 インキ塗布装置
210 サーバ
220 加圧ポンプ
230 ヘッダ
240 ノズル
250 蛍光体インキ
301 耐熱容器
302 蛍光体粒子
303 蛍光体粒子をつめた部分
304 軸受け
305 タイミングベルト
306 モータ
307 発熱体
308 保温材
309 Oリング
310 軸受け
311 ガス導入口
312 ガス排出口
313 回転軸方向の帯状突起

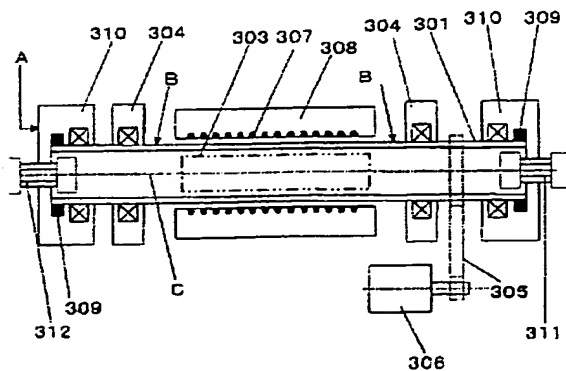
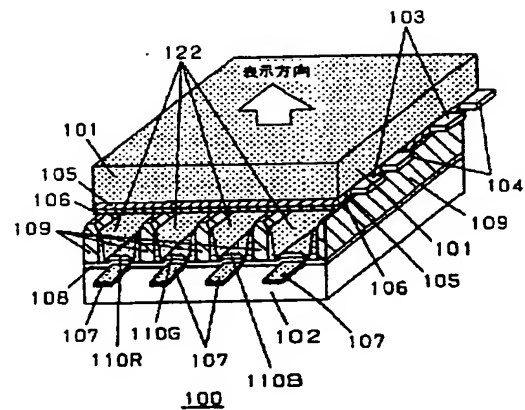
* 20

【図1】

【図2】



【図7】



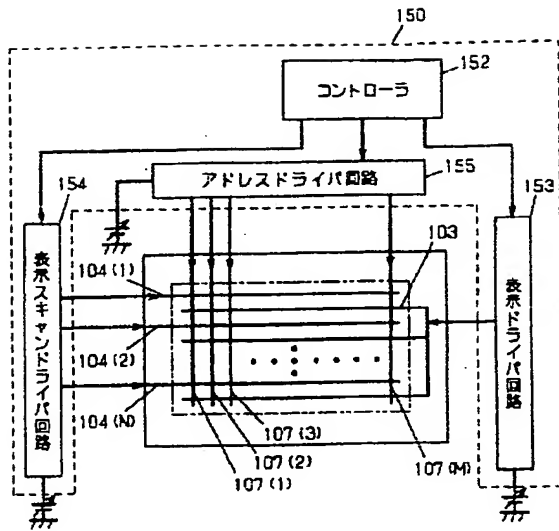
【図10】

蛍光体合成工程

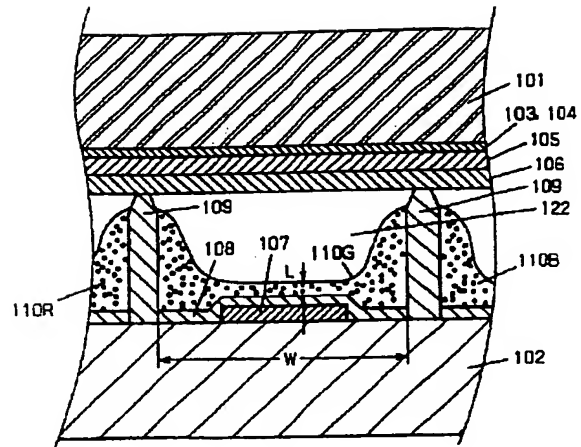
粉碎工程

分級工程

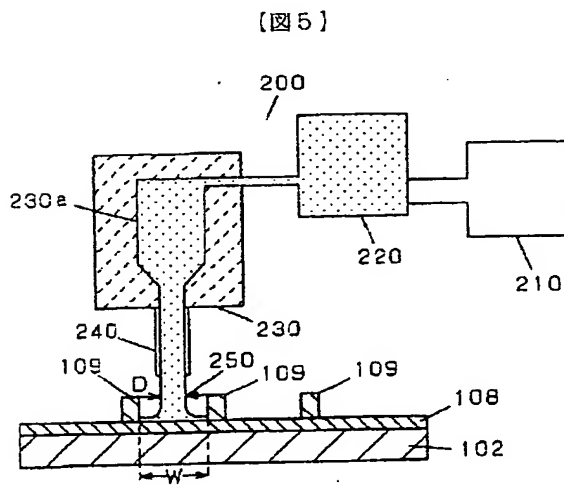
【図3】



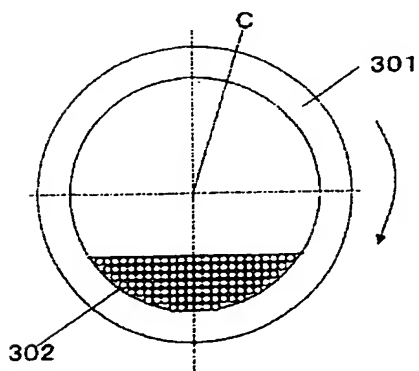
【図4】



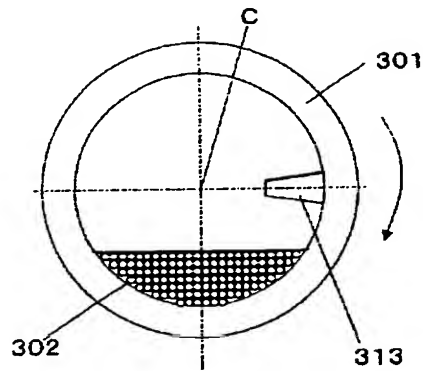
【図6】



【図8】



【図9】



蛍光体合成工程

粉碎工程

回転アニール工程

粉碎工程

分級工程

フロントページの続き

(72)発明者 青木 正樹
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72)発明者 日比野 純一
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

Fターム(参考) 4H001 CA01 CA02 CA06 CF01 XA05
XA08 XA12 XA13 XA39 XA56
XA63 XA64
5C040 FA01 FA04 GB03 GB14 GG08
MA03

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.